

REMARKS

Entry of this amendment is respectfully requested.

Before discussing the merits of the office action, the undersigned respectfully requests a telephone interview with the Examiner after the Examiner has reviewed Applicants response.

Copies of WO 92/17624 and GB 1425298 are enclosed. These were cited on an IDS but not considered by the Examiner because copies of the documents were not found in the file.

Consideration of these references would be greatly appreciated.

It is not believed that the objection to claim 28 applies to the presently pending claims.

Claims 28-39 were rejected under 35 U.S.C. §102(b) for allegedly being anticipated by each of DE 19918833 (DE '833) and Miyazawa. Applicants respectfully traverse.

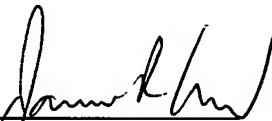
It is respectfully submitted that neither DE '833 nor Miyazawa specifically disclose copper hydroxycarbonate as set forth in claim 40. Therefore, these rejections must be withdrawn.

In view of the foregoing, allowance is respectfully requested.

The Commissioner is hereby authorized to charge any deficiency in the fees filed, asserted to be filed or which should have been filed herewith (or with any paper hereafter filed in this application by this firm) to our Deposit Account No. 50-0624, under Order No. NY-DNAG-290-US. A duplicate copy of this paper is enclosed.

Respectfully submitted

FULBRIGHT & JAWORSKI L.L.P.

By 
James R. Crawford
Reg. No. 39,155

666 Fifth Avenue
New York, New York 10103
(212) 318-3000

| | | | | |
|---|--|--|--|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C23C 18/40 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/17624 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Oktober 1992 (15.10.92) | | |
| <table style="width: 100%; border: none;"><tr><td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;">(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE92/00284 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. April 1992 (06.04.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 11 558.9 5. April 1991 (05.04.91) DE P 41 11 559.7 5. April 1991 (05.04.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SCHE- RING AKTIENGESellschaft [DE/DE]; Mü- llerstr. 170/178, Postfach 65 03 11, D-1000 Berlin 65 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STEIN, Ludwig [DE/DE]; Querstr. 5, D-1000 Berlin 37 (DE).</td><td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;">(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (euro- päisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (eu- ropäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></td></tr></table> | | | (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE92/00284 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. April 1992 (06.04.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 11 558.9 5. April 1991 (05.04.91) DE P 41 11 559.7 5. April 1991 (05.04.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SCHE- RING AKTIENGESellschaft [DE/DE]; Mü- llerstr. 170/178, Postfach 65 03 11, D-1000 Berlin 65 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STEIN, Ludwig [DE/DE]; Querstr. 5, D-1000 Berlin 37 (DE). | (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (euro- päisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (eu- ropäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE92/00284 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. April 1992 (06.04.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 11 558.9 5. April 1991 (05.04.91) DE P 41 11 559.7 5. April 1991 (05.04.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SCHE- RING AKTIENGESellschaft [DE/DE]; Mü- llerstr. 170/178, Postfach 65 03 11, D-1000 Berlin 65 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STEIN, Ludwig [DE/DE]; Querstr. 5, D-1000 Berlin 37 (DE). | (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (euro- päisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (eu- ropäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> | | | |
| (54) Title: FORMALDEHYDE-FREE BATH FOR THE CURRENTLESS DEPOSITION OF COPPER, PROCESS AND THE USE OF POLYETHYLENE IMINES IN FORMALDEHYDE-FREE BATHS | | | | |
| (54) Bezeichnung: FORMALDEHYDFREIES BAD ZUR STROMLOSEN ABSCHIEDUNG VON KUPFER, VERFAHREN UND DIE VERWENDUNG VON POLYETHYLENIMINEN IN FORMALDEHYDFREIEN BÄDERN | | | | |
| (57) Abstract Formaldehyde-free bath for the currentless deposition of copper, containing a copper salt, a complex former or a mixture of several complex formers and, as the reducing agent, methane acid or its salts or their derivatives or their additional compounds and possibly additives or copper formate and a complex former or a mixture of several complex formers and possibly additives, and process and the use of polyethylene imines in formaldehyde-free baths. | | | | |
| (57) Zusammenfassung Formaldehydfreies Bad zur stromlosen Abscheidung von Kupfer, enthaltend ein Kupfersalz, einen Komplexbildner oder ein Gemisch mehrerer Komplexbildner und als Reduktionsmittel Methansäure oder deren Salze oder deren Derivate oder deren Additionsverbindungen und gegebenenfalls Zusätze oder Kupferformiat und einen Komplexbildner oder ein Gemisch mehrerer Komplexbildner und gegebenenfalls Zusätze, sowie Verfahren und die Verwendung von Polyethylenimininen in formaldehydfreien Bädern. | | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | ES | Spanien | MI | Mali |
| AU | Australien | FI | Finnland | MN | Mongolei |
| BB | Barbados | FR | Frankreich | MR | Mauritanien |
| BE | Belgien | GA | Gabon | MW | Malawi |
| BF | Burkina Faso | GB | Vereinigtes Königreich | NL | Niederlande |
| BG | Bulgarien | GN | Guinea | NO | Norwegen |
| BJ | Benin | GR | Griechenland | PL | Polen |
| BR | Brasilien | HU | Ungarn | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | IT | Italien | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | JP | Japan | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KR | Republik Korea | SN | Senegal |
| CI | Côte d'Ivoire | LI | Liechtenstein | SU | Sowjet Union |
| CM | Kamerun | LK | Sri Lanka | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| DK | Dänemark | MG | Madagaskar | | |

FORMALDEHYDFREIES BAD ZUR STROMLOSEN ABSCHIEDUNG VON KUPFER, VERFAHREN UND DIE VERWENDUNG VON POLYETHYLENIMINEN IN FORMALDEHYDFREIEN BÄDERN

Die Erfindung betrifft ein formdehydfreies Bad zur stromlosen Abscheidung von Kupfer, Verfahren und die Verwendung von Polyethylenimininen in formaldehydfreien Bädern.

Aus dem Stand der Technik sind eine Vielzahl von reduktiven Kupferbädern zur stromlosen Abscheidung bekannt (beispielsweise aus Galvanotechnik 80,406 (1989) und US-PS 4,695,505). Üblich ist, daß aus einer stark alkalischen Kupferlösung das Kupfer mittels Formaledehyd zu metallischem Kupfer reduziert wird. Die Grundzusammensetzung solcher formaldehydhaltigen Bäder hat sich seit etwa 1960 nicht wesentlich verändert. Die Bäder enthalten neben dem Reduktionsmittel Formaldehyd Kupferionen in freier oder komplexierter Form, daneben in der Regel noch einen Stabilisator.

Das Betreiben dieser formaldehydhaltigen Bäder ist ausgesprochen aufwendig, da ein großer Überwachungsaufwand erforderlich ist. Teilweise müssen bis zu vier Regenierlösungen verwendet werden, um bei Einhaltung der Sollwerte der Badinhaltsstoffe zu einer befriedigenden Kupferabscheidung zu gelangen. Darüberhinaus lassen sich die reduzierenden Eigenschaften des stark toxischen Formaldehyds nur in Bädern mit hoher Alkalität bei erhöhter Temperatur ausnutzen, was die Anwendungsmöglichkeiten bei alkalempfindlichen Beschichtungsmaterialien wesentlich einschränkt. Die bisher bekannten Bäder können daher nur bedingt zur Kupferabscheidung auf dünnen Kunststoffolien in der Resisttechnik innerhalb der Leiterbahntechnik eingesetzt werden.

Aus dem Stand der Technik sind bereits formaldehydfreie Bäder zur stromlosen Abscheidung von Kupfer bekannt, die stickstoffhaltige Badinhaltsstoffe enthalten. Als stickstoffhaltige Badinhaltsstoffe solcher Bäder werden EDTP oder EDTA (US-PS 4,617,205), Triethylendiamin (US-PS 4,143,186) und Polyalkylenpolyamine (US-PS 3,793,038) bereits beschrieben.

Festgestellt werden kann, daß sich aus dem Stand der Technik für die bisher bekannten Kupferbäder zur stromlosen Abscheidung die folgenden Nachteile zeigten:

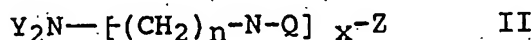
- a.) stark alkalische Bäder,
- b.) zu verbessernde Qualität der Kupferüberzüge
- c.) Verwendung toxischer Substanzen

Die vorliegende Erfindung hat die Aufgabe, ein formaldehydfreies Bad zur stromlosen Abscheidung von Kupfer unter Einsatz eines umweltfreundlicheren Reduktionsmittels, im sauren Bereich arbeitend, bereitzustellen (pH - Bereich von 3,0 - 6,9).

Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Bad, gemäß den Patentansprüchen, gegebenenfalls unter Verwendung von Polyethylenimininen der Formel I



in der $n = 2, 3, 4$; vorzugsweise für $n = 2$, und x eine positive Zahl ist, vorzugsweise für $x = 30 - 1.500$ steht, oder leiten sich von diesen ab; und besonders unter Verwendung von Polyethylenimininen der allgemeinen Formel II



worin n und x die o.g. Bedeutung haben und Y, Q und $\text{Z} = \text{Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl und/oder Butyl}$ bedeuten, gelöst.

Wesentlichster Punkt der vorliegenden Erfindung ist, daß als Reduktionsmittel die Methansäure oder deren Derivate verwendet werden kann.

Die Methansäure ist ein billiges chemisches Produkt und wird beispielsweise in der Lebensmitteltechnologie zum Konservieren

verwendet.

Diese ist als einfachste Carbonsäure auch als Aldehyd aufzufassen und hat in der Tat ausgesprochen reduktive Eigenschaften. So vermag die Methansäure Silber- und Quecksilberionen in wässriger Lösung zu Metallen zu reduzieren.

Es hat in diesem Zusammenhang nicht an Überlegungen und Versuchen gefehlt, diese auch ganz speziell zur Kupferreduktion zu verwenden.

E.B. Saubestre beschreibt beispielsweise in Proc. Amer. Electroplaters Soc. (1959), S. 264-276 entsprechende Versuche mit Methansäure. Als Resultat dieser Arbeit wird berichtet, daß die Reduktion von Kupfer-II nur bis zur Kupfer-I-Stufe gelingt und bei Zusatz von Formiat zum Formalinbad die Qualität des Kupferüberzugs verschlechtert wird.

Weiter wird durch U.Gehring und Mitarbeiter in der Zeitschrift für Galvanotechnik 80 (1989) S. 406 beschrieben, daß eine autokatalytische Abscheidung von Kupfer in Gegenwart des Reduktionsmittels Methansäure nicht möglich ist.

Überraschenderweise konnte nun gezeigt werden, daß durch Zusatz der Komplexbildner gemäß Anspruch 7 eine autokatalytische Reduktion von Kupfer-(II)-Ionen mit Methansäure, vorzugsweise auch an mit Palladiumaktivatoren vorbehandelten Oberflächen, erreicht und dieser Prozeß zur technischen Abscheidung von Kupfer verwendet werden kann.

Als Reduktionsmittel eignet sich nicht nur die Methansäure, sondern auch deren Salze oder deren Derivate oder deren Additionsverbindungen. Als Salze der Methansäure sind zu nennen beispielsweise solche, enthaltend Elemente der ersten, zweiten oder dritten Hauptgruppe, insbesondere Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Bor und Aluminium. Darüber hinaus sind Ammonium- und Kupferformiat ebenfalls einsetzbar. Geeignet sind auch Salze der Methansäure, enthaltend stickstoffhaltige Kationen,

beispielsweise quartäre Ammoniumverbindungen. Als Derivate der Methansäure lassen sich Methansäureester und/oder Methansäureamide einsetzen. Besonders hervorzuheben sind der Methyl-, Ethyl- und Propylester.

Gemäß dem Patentanspruch 7 können zur Kupferkomplexierung die dort aufgeführten Verbindungen herangezogen werden. Als Komplexbildner eignen sich Carbonsäuren oder deren Salze, Hydroxycarbonsäuren oder deren Salze, Alkohole oder Alkoholate, Phosphonsäuren oder deren Salze, primäre, sekundäre oder tertiäre Amine oder Polyamine, Aminosäure oder deren Derivate, Polyethylenimine oder deren Substitutionsprodukte. Besonders geeignet sind Polyalkylenimine.

Die Polyethylenimine oder deren Derivate (z.B. z.B. bekannt aus der DE-OS 37 43 744, US-PS 4,121, 8982) zeigen sich überraschenderweise als sehr gute Komplexbildner im sauren, neutralen und alkalischen Bereich. Es lassen sich damit alle bekannten Reduktionsmittel, die allgemein zur stromlosen Abscheidung geeignet sind, zur Abscheidung von Kupfer verwenden. Dabei erfolgt die Reduktion von Kupfer-(II)-ionen zum Kupfermetall.

Polyethylenimine sind bekannte großtechnische Produkte; innerhalb der Galvanotechnik haben diese bereits als Glanzbildner bei der Abscheidung Gold-Silber Bedeutung erlangt (DE-OS 2413736); ebenso bei der galvanischen Zinkabscheidung.

Die Polyethylenimine sind keine einheitlichen Verbindungen, sondern es liegen Gemische mit den unterschiedlichsten Molekulargewichten vor. Erhalten werden diese Gemische durch Polymerisation von Aziridin und substituierten Aziridinen. Festzustellen ist, daß sowohl die niedermolekularen, als auch die hochmolekularen, die linearen oder die verzweigten, die primären, sekundären oder tertiären Typen allein oder im Gemisch mit anderen Komplexbildnern anderer Klassen zur reduktiven Kupferabscheidung verwendet werden können.

Es ist beliebig möglich in den Bädern, einen Komplexbildner oder

ein Gemisch verschiedener Komplexbildner in den erfindungsgemäßen Bädern zu verwenden.

Vorteilhaft ist es, wie bei den Beispielen angegeben wird, ein Kupferkomplexgemisch einzusetzen, das aus biologisch gut abbaubaren Komplexbildnern mit funktionellen OH- und COOH-Gruppen besteht. Diese Komplexbildner komplexieren vorwiegend Kupfer. Die im Anspruch 7 angegebenen Verbindungen können in einer Menge ab 50 mg/Liter zugegeben werden.

Die Verkupferungslösungen sind relativ einfach zusammengesetzt und absolut stabil. Kupfer wird augenblicklich mit einer glänzenden lachsroten Farbe auf die entsprechend vorbehandelten Substrate abgeschieden, ohne daß es zu einer anfänglich dunklen schmutzigen Kupferabscheidung kommt. Da keine Stabilisatoren benötigt werden und keine Zerfallsprodukte der Methansäure nachteilig die Metallabscheidung beeinflussen, kommt es zu einer sehr reinen Kupferabscheidung.

Sollen besonders reine Kupferschichten bei niedriger Temperatur (Raumtemperatur bis 50°C) abgeschieden werden, ist es vorteilhaft, nur stickstoffhaltige Komplexbildner auszuwählen und hier, besonders um einen wirtschaftlichen Prozeß durchzuführen, die Badregenerierung mit einer Kupferformiatlösung vorzunehmen.

Der nach Anspruch 12 erfindungsgemäß beanspruchte pH-Bereich zwischen 3,0 und 6,9 hat seinen optimalen Bereich von 4,0 - 6,0. Zur pH-Korrektur werden Methansäure bzw. Alkalihydroxide verwendet, um zu verhindern, daß Fremdionen zusätzlich in das Bad gelangen.

Die Abscheidungstemperatur liegt im Bereich von 25° C bis zu 100° C, vorzugsweise zwischen 70° C - 80° C.

Die Kupfermetallisierung kann auch im Autoklaven durchgeführt werden, die Abscheidungstemperatur liegt somit oberhalb des Siedepunktes des Wassers.

Gemäß Anspruch 11 kann zur Unterstützung der Kupferabscheidung bei entsprechenden Kontaktierungsmöglichkeiten ein elektrisches Potential angelegt oder eine Wechselspannung überlagert werden. Die erforderliche Potentialhöhe ist ein empirischer Wert und richtet sich nach der Badzusammensetzung und nach der Badgeometrie.

Die Regenerierung der in der Patentschrift beschriebenen Badsysteme ist äußerst einfach.

Die Zugabe von Kupfer kann als Kupfersalzlösung erfolgen, wobei die Zudosierung automatisch über ein Photometer erfolgt.

Die pH-Korrektur kann über eine Maßelektrode erfolgen und wird mit Methansäure durchgeführt, die zugleich als Reduktionsmittel fungiert. Stabilisatoren sind in der Regel nicht erforderlich, da es sich hier um stabile Abscheidungssysteme handelt.

Mit dem erfindungsgemäß beschriebenen formaldehydfreien sauren Kupferbad lassen sich reine duktile Kupferüberzüge nach einem äußerst wirtschaftlichen und umweltfreundlichen Verfahren herstellen.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Bäder ist auch für die Abscheidung von Kupferlegierungen möglich. Als Gemische von Metallsalzen können beispielsweise Sulfate, Nitrate, Oxide, Hydroxide, Carbonate oder Acetate der Metalle Kupfer, Nickel, Cobalt, Eisen oder Mangan verwendet werden. Diese metallischen Verbindungen bilden mit den erfindungsgemäßen Komplexbildnern Komplexverbindungen, die sich zur Abscheidung von Kupfer oder Kupferlegierungen eignen.

Badzusätze beispielsweise von Nickel, Cobalt, Eisen oder Mangan dienen als echte Legierungsmetalle und destabilisieren nicht das reduktive Kupferbad. Bei einer Verwendung von Phosphinsäure oder deren Salze wird auch Phosphor als Legierungsbestandteile in das System eingebaut. Damit vergrößert sich vorteilhaft das Anwendungsgebiet der abgeschiedenen Kupferlegierungen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern:

BEISPIEL 1:

| | |
|--|-----------|
| Kupfersulfat-Pentahydrat | 19,65 g/l |
| Ethylendiamin | 10,40 g/l |
| Polyethylenimin | 15,00 g/l |
| Luglvan 35 [®] , Produkt der BASF | |
| Natriumformiat | 10,00 g/l |

pH-Einstellung auf pH 4,5 mit Methansäure; 50°C

BEISPIEL 2:

| | |
|--------------------------|-----------|
| Kupfersulfat-Pentahydrat | 11,80 g/l |
| Diethylentriamin | 11,00 g/l |
| Natriumformiat | 10,00 g/l |

pH-Einstellung auf pH 6,0 mit Methansäure; 70°C

BEISPIEL 3

| | |
|-------------------------------|-----------|
| Kupfersulfat-Pentahydrat | 19,65 g/l |
| Ethylendiamin | 10,30 g/l |
| 1-Hydroxyethan-1,1- | |
| Diphosphonsäure | 1,90 g/l |
| Natriumphosphat-Dodekanhydrat | 10,00 g/l |
| Natriumformiat | 15,00 g/l |

pH-Einstellung auf pH 6,0; 60° C

BEISPIEL 4

| | |
|--------------------------|-----------|
| Kupfersulfat-Pentahydrat | 19,65 g/l |
| Borsäure | 20,00 g/l |
| Weinsäure | 15,50 g/l |
| Kupferformiat | 0,01 g/l |
| Natriumformiat | 10,00 g/l |

pH-Einstellung auf pH 5,0; 60° C

BEISPIEL 5

| | |
|----------------------------------|-----------|
| Kupfersulfat-Pentahydrat | 19,65 g/l |
| Ethylendiamin | 10,00 g/l |
| Bernsteinsäure | 20,25 g/l |
| Borsäure | 10,00 g/l |
| Natriumformiat | 10,00 g/l |
| pH-Einstellung auf pH 5,0; 50° C | |

BEISPIEL 6

| | |
|----------------------------------|-----------|
| Kupfersulfat-Pentahydrat | 11,80 g/l |
| Bernsteinsäure | 12,50 g/l |
| Quadrol | 10,00 g/l |
| Natriumphosphaht-Dodekahydrat | 5,0 g/l |
| Natriumformiat | 15,00 g/l |
| pH-Einstellung auf pH 5,0; 70° C | |

BEISPIEL 7

| | |
|----------------------------------|-----------|
| Kupfersulfat-Pentahydrat | 19,65 g/l |
| D-Fructose | 31,00 g/l |
| Zitronensäure | 36,00 g/l |
| Natriumphosphat-Dodekahydrat | 15,00 g/l |
| Natriumformiat | 10,00 g/l |
| pH-Einstellung auf pH 6,0; 70° C | |

BEISPIEL 8

| | |
|---|-----------|
| Kupfersulfat-Pentahydrat | 19,65 g/l |
| Natriumglucomat | 37,00 g/l |
| Polymin P | 5,00 g/l |
| (Polyethylenimin) | |
| Natriumdiphosphat-Pentahydrat | 15,00 g/l |
| Natriumphosphaht-Dodekahydrat | 15,00 g/l |
| Natriumformiat | 15,00 g/l |
| pH-Einstellung auf pH 5,0; Raumtemperatur | |

BEISPIEL 9

| | |
|-----------------------------------|-----------|
| Kupfersulfat-Pentahydrat | 19,65 g/l |
| Natriumacetat-Trihydrat | 42,00 g/l |
| Natriumdiphosphat-Pentahydrat | 35,00 g/l |
| Natriumformiat | 20,00 g/l |
| pH-Einstellung auf pH 6,90; 50° C | |

BEISPIEL 10

| | |
|-----------------------------------|-----------|
| Kupfersulfat-Pentahydrat | 19,65 g/l |
| Glyzerin | 15,80 g/l |
| Natriumdiphosphat-Pentahydrat | 34,00 g/l |
| Natriumformiat | 20,00 g/l |
| pH-Einstellung auf pH 6,00; 70° C | |

BEISPIEL 11

| | |
|----------------------------------|-----------|
| Kupfersulfat-Pentahydrat | 19,65 g/l |
| Glycerin | 23,40 g/l |
| Natriumdiphosphat-Decahydrat | 20,00 g/l |
| Natriumphosphat-Dodecahydrat | 25,00 g/l |
| Natriumformiat | 15,00 g/l |
| pH-Einstellung auf pH 6,00; 80°C | |

BEISPIEL 12

| | |
|-----------------------------------|-----------|
| Kupfersulfat-Pentahydrat | 19,65 g/l |
| Iminodiessigsäure | 41,50 g/l |
| Natriumphosphat-Dodecahydrat | 5,0 g/l |
| Natriumformiat | 20,00 g/l |
| pH-Einstellung auf pH 6,00; 80° C | |

BEISPIEL 13

| | |
|--|-----------|
| Kupfersulfat-Pentahydrat | 19,65 g/l |
| Ethylendiamin | 18,70 g/l |
| pH-Einstellung auf pH 5 mit Methansäure; 90° C | |

BEISPIEL 14

| | |
|-----------------------------|----------|
| Kupferformiat | 0,075 M |
| Polyimin G 35 | 20,0 g/l |
| Diethylentriamin | 0,025 M |
| Natriumhydrogenphosphat | 0,05 M |
| Natriumdodecylätherphosphat | 10 mg/l |

pH-Einstellung auf pH 6,5; 90° C

BEISPIEL 15

| | |
|----------------------------------|----------|
| Kupferformiat | 11,5 g/l |
| Pentaethylenhexamin | 36,0 g/l |
| Natriumdiphosphat- | |
| Decahydrat | 20,0 g/l |
| Natriumphosphat- | |
| Dodecahydrat | 25,0 g/l |
| Natriumformiat | 15,0 g/l |
| pH-Einstellung auf pH 6,0; 80° C | |

BEISPIEL 16

| | |
|----------------------------------|-----------|
| Kupfersulfat-Pentahydrat | 19,65 g/l |
| Ethylendiamin | 10,40 g/l |
| Polyethylenimin | 15,00 g/l |
| Natriumformiat | 10,00 g/l |
| pH-Einstellung auf pH 4,5; 80° C | |

BEISPIEL 17

| | |
|-------------------------------|-----------|
| Kupfersulfat-Pentahydrat | 19,65 g/l |
| Pentaethylenhexamin | 33,60 g/l |
| 1-Hydroxyethandiphosphorsäure | 1,50 g/l |
| Natriumformiat | 12,00 g/l |

pH-Einstellung auf pH 5,0 mit Methansäure; 75° C

BEISPIEL 18

| | |
|--------------------------|-----------|
| Kupfersulfat-Pentahydrat | 19,65 g/l |
| 2-Aminopropan | 4,50 g/l |
| Polyimin G 35 | 14,40 g/l |
| Natriumformiat | 12,00 g/l |

pH-Einstellung auf pH 4,0 mit Methansäure; 75° C

Patentansprüche

1. Formaldehydfreies Bad zur stromlosen Abscheidung von Kupfer mit einem Kupfersalz, einem Komplexbildner oder einem Gemisch mehrerer Komplexbildner und einem Reduktionsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es als Reduktionsmittel oder Gemisch von Reduktionsmitteln Methansäure oder deren Salze oder deren Additionsverbindungen enthält.
2. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Kupferformiat und einen Komplexbildner oder ein Gemisch mehrerer Komplexbildner und gegebenenfalls Zusätze enthält.
3. Bad gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Salz der Methansäure, solche der Elemente der 1, 2. oder 3, Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente enthält.
4. Bad gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Salze der Methansäure mit stickstoffhaltigen Kationen, wie Ammoniumformiat, enthält.
5. Bad gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Additionsverbindung der Methansäure aktivierte Ameisensäure enthält.
6. Bad gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Reduktionsmittel Methansäureester oder Methansäureamide enthält.
7. Bad gemäß Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Komplexbildner Carbonsäuren oder deren Salze, Hydroxycarbonsäuren oder deren Salze, Alkohole oder Alkoholate, Phosphonsäuren oder deren Salze, primäre, sekundäre oder tertiäre Amine oder Polyamine, Aminosäuren oder deren Derivate, Polyethylenimine oder deren Substitutionsprodukte enthält.
8. Bad gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die zuzusetzenden Komplexbildner in einer Konzentration von 0,05 - 100,00 g/l im Bad vorliegen.

9. Bad gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Zusätze Maleinsäure, Succinimid, Phosphate, Fluoride, Chloride, Bromide oder Diphosphate enthält.

10. Verfahren zur Kupferabscheidung unter Verwendung der Bäder nach mindestens einem der Ansprüche 1-9, dadurch gekennzeichnet, daß zur Unterstützung der autokatalytischen Abscheidung ein Laserstrahl verwendet wird.

11. Verfahren zur Kupferabscheidung unter Verwendung der Bäder nach mindestens einem der Ansprüche 1-9, dadurch gekennzeichnet, daß zur Kupferabscheidung ein elektrisches Potential angelegt wird oder eine Wechselspannung überlagert wird.

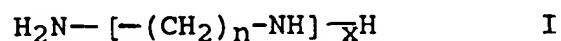
12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Kupferabscheidung im pH-Bereich von 3,0 - 6,9 durchgeführt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidungstemperatur im Bereich von 25° C bis 100° C gehalten wird.

14. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Kupferabscheidung bei einer Abscheidungstemperatur von größer 100° C in einem Autoklaven durchgeführt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß zur Kupferregenerierung im Bad Kupfer über ein Diaphragmasystem anodisch gelöst wird.

16. Verwendung von Polyethylenimine der allgemeinen Formel I



in der

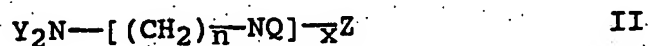
$n = 2, 3, 4$ und

$x = 30 - 1.500$

bedeuten, als Inhaltsstoff oder Inhaltsstoffe in wäßrigen, formaldehydfreien Bädern zur chemischen Abscheidung von Kupfer oder

Kupferlegierung.

17. Verwendung von Polyethylenimine der allgemeinen Formel II



in der

$n = 2, 3, 4$

$x = 30 - 1.500$ und

Y, Q und Z = Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl und/oder Butyl bedeuten, als Inhaltsstoff oder Inhaltsstoffe in wäßrigen, formaldehydfreien Bädern zur chemischen Abscheidung von Kupfer oder Kupferlegierung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE 92/00284

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. 5 C 23 C 18/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. 5 C 23 C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | Chemical Abstracts, Vol. 106, No. 26, published 29 June 1987 (29.06.87) (Columbus, Ohio, USA), K. YOSHIKAWA et al "Electroless bath for copper coating" see page 279, column 1, report No. 218 232f, JP,A,61-223 185 (SEIKO EPSON CORP). --- | 1,2,7,13 |
| A | GB,A,2 169 924 (OMI INTERNATIONAL CORP.) 23 July 1986 (23.07.86), see page 1, line 71; claims. --- | 1,2,7,8,13 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, C Field, Vol. 12, No. 82, published 15 March 1988, THE PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT, see page 13 C 481 JP,A,62-214 183 (AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL). --- | 1,2 |

-/--

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 June 1992 (30.06.92)

Date of mailing of the international search report

14 July 1992 (14.07.92)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE 92/00284

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | US,A,4 143 186 (DAVIS) 06 March 1979 (06.03.79), see claims 1,9-11 (cited in the description) --- | 1,2,7-9, 12,13 |
| A | EP,A1,0 394 666 (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES) 31 October 1990 (31.10.90) see claims. --- | 1,2,7, 8,13 |
| A | FINISHING INDUSTRIES, Vol. 1, No. 1 January 1977, M. PUSHPAVANAM et al. "Electroless Copper Plating" see page 40, column 1, 12 th line from bottom to column 2, line 2. ----- | 1 |

| | | |
|--|--|----------------------------------|
| I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ | | |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC | | |
| Int.Cl. ⁵ C 23 C 18/40 | | |
| II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE | | |
| Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷ | | |
| Klassifikationssystem | Klassifikationssymbole | |
| Int.Cl. ⁵ | C 23 C | |
| Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸ | | |
| | | |
| III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹ | | |
| Art* | Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹² | Betr. Anspruch Nr. ¹³ |
| A | Chemical Abstracts, Band 106, Nr. 26, erschienen 29. Juni 1987 (29.06.87) (Columbus, Ohio, USA), K. YOSHIKAWA et al. "Electro- less bath for copper coating" siehe Seite 279, Spalte 1, Referat-Nr. 218 232f, JP,A.61-223 185 (SEIKO EPSON CORP). | 1, 2, 7, 13 |
| A | GB, A, 2 169 924 (OMI INTERNATIONAL CORP.) 23 Juli 1986 (23.07.86), siehe Seite 1, Zeile 71; Ansprüche. | 1, 2, 7, 8, 13 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, | 1, 2 |
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> | | |
| IV. BESCHEINIGUNG | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts | |
| 30 Juni 1992 | 14. 07. 92 | |
| Internationale Recherchenbehörde | Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten | |
| Europäisches Patentamt | Miss MORTENSEN | |

| III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2) | | |
|--|--|--------------------------------|
| Art * | Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| | <p>C Field, Band 12, Nr. 82, erschienen 15. März 1988 THE PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT siehe Seite 13 C 481 JP, A, 62-214 183 (AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL). --</p> | |
| A | <p>US, A, 4 143 186 (DAVIS) 06 März 1979 (06.03.79), siehe Ansprüche 1,9-11 (in der Beschreibung genannt). --</p> | <p>1,2, 7-9, 12,13</p> |
| A | <p>EP, A1, 0 394 666 (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES) 31 Oktober 1990 (31.10.90), siehe Ansprüche. --</p> | <p>1,2,7, 8,13</p> |
| A | <p>FINISHING INDUSTRIES, Band 1, Nr. 1, Jänner 1977, M. PUSHPAVANAM et al. "Electroless Copper Plating" siehe Seite 40, Spalte 1, 12. Zeile von unten bis Spalte 2, 2. Zeile. ----</p> | <p>1</p> |

zum internationalen Recherchen-
bericht über die internationale
Patentanmeldung Nr.

to the International Search
Report to the International Patent
Application No.

au rapport de recherche inter-
national relatif à la demande de brevet
international n°

PCT/DE 92/00284 SAE 58331

In diesem Anhang sind die Mitglieder
der Patentfamilien der im obenge-
nannten internationalen Recherchenbericht
angeführten Patentdokumente angegeben.
Diese Angaben dienen nur zur Unter-
richtung und erfolgen ohne Gewähr.

This Annex lists the patent family
members relating to the patent documents
cited in the above-mentioned inter-
national search report. The Office is
in no way liable for these particulars
which are given merely for the purpose
of information.

La présente annexe indique les
membres de la famille de brevets
relatifs aux documents de brevets cités
dans le rapport de recherche inter-
national visé ci-dessus. Les renseigne-
ments fournis sont donnés à titre indica-
tif et n'engagent pas la responsabilité
de l'Office.

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche | Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication | Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets | Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication |
|--|--|---|--|
| GB A 2169924 | | AU A1 51554/85 AU B2 559526 BR A 8506459 CA A1 1255975 DE A1 3544932 DE C2 3544932 ES A1 550306 ES A5 550306 ES A1 8701853 FR A1 2575187 FR B1 2575187 GB A0 8432395 GB A0 8531356 GB A1 2169924 GB B2 2169924 HK A 220/90 IT A0 8548967 IT A 1182104 JP A2 61183474 JP B4 2024910 NL A 8503530 SE A0 8506078 SE A 8506078 SE B 460483 SE C 460483 US A 4617205 GB A0 8432400 | 26-06-86 12-03-87 02-09-86 20-06-89 03-07-86 09-04-87 01-12-86 30-12-86 01-03-87 27-06-86 28-04-89 06-02-85 05-02-86 23-07-86 13-07-88 30-03-90 20-12-85 30-09-87 16-08-86 31-05-90 16-07-86 20-12-85 22-06-86 16-10-89 08-02-90 14-10-86 06-02-85 |
| US A 4143186 | 06-03-79 | keine - none - rien | |
| EP A1 394666 | 31-10-90 | JP A2 2294487 JP B4 3029865 US A 5059243 US A 5102456 | 05-12-90 25-04-91 22-10-91 07-04-92 |

- (21) Application No. 14804/74 (22) Filed 3 April 1974
(31) Convention Application No. 7304650 (32) Filed 4 April 1973 in
(33) Netherlands (NL)
(44) Complete Specification published 18 Feb. 1976
(51) INT CL² C23C 3/02
(52) Index at acceptance
C7F 1A 1B1B 2H 2N 4H 4J



(54) ELECTROLESS DEPOSITION OF COPPER

(71) We, PHILIPS ELECTRONIC AND ASSOCIATED INDUSTRIES LIMITED, of Abacus House, 33 Gutter Lane, London, E.C.2., a British Company, do hereby declare the invention, for which we pray that a patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following statement:—

The invention relates to an aqueous copper-plating bath from which copper can be deposited in the absence of an external source of electric current. From such a bath an adherent layer of copper is deposited on a suitable surface by chemical reduction, as is practised on a large scale in the manufacture of printed circuits and of conductive coatings which are subsequently to be further coated electrolytically and for decorative purposes.

A number of electroless copper-plating baths are known. As a rule they contain cupric ions, a reducing agent which converts cupric ions into metallic copper, an alkali metal hydroxide as a constituent which determines the pH, and a complexing agent which prevents the cupric ions from depositing in an alkaline medium.

U.S. Patents Nos. 3,222,195 and 3,361,580 describe electroless copper-plating baths which contain an organic bivalent sulphur compound to increase bath stability.

U.S. Patent No. 3,095,309 describes a solution for electroless copper-plating by means of which a layer of ductile copper can be deposited to a thickness of about 25 μ m in 24 hours. This bath contains an inorganic cyanide and/or an organic nitrile. According to U.S. Patent No. 3,310,430 instead of a cyanide and/or a nitrile there is added to copper-plating solutions, for example, vanadium pentoxide, sodium arsenite or potassium antimony tartrate to produce a ductile copper deposit.

All the said additions, however, suffer from the disadvantage that they have an intense positioning effect on the copper deposition. In some cases the activity of a solution can completely be stopped substantially immediately in the presence of a few parts per million of the respective compound. Hence the latter must be added in accurately controlled amounts and consequently monitoring the deposition process requires much attention.

Finally United Kingdom Patent Specification 1,330,332 describes a bath for electroless deposition of ductile copper which enables smooth bright red fairly ductile comparatively thick layers to be economically deposited at a rate of about 5 μ m/h or more. This bath, which is free of an inorganic cyanide, an organic nitrile or a compound of one of the elements Mo, Nb, W, Re, V, As, Sb, Bi, Ac and La and rare earths, is characterized by the following essential constituents in the following amounts:

0.01 to 0.10 mole of a copper salt,
altogether from 0.01 to 0.80 mole of at least one complexing agent which prevents cupric ions from being deposited from the alkaline solution,
0.05—0.50 mole of alkali metal hydroxide (pH 11 to 13.5),
0.01—0.35 mole of formaldehyde or a compound which produces formaldehyde,
and

in an effective concentration at least one soluble ionic or non-ionic polyalkylene oxidic compound which contains at least 4 alkylene oxide (alkoxy) groups and may form micelles.

Suitable complexing agents for the cupric ions in all these baths are, for example, hydroxy acids, such as tartaric acid or gluconic acid, or the carboxy-methyl derivatives of amines and polyamines.

Many of these complexing agents give rise to instability of the copper-plating

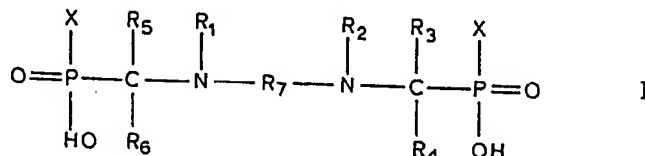
solutions at elevated temperature and also in many cases the quality of the deposited copper is unsatisfactory.

It is an object of the present invention to provide a complexing agent for cupric ions for use in electroless copper-plating baths which does not have the aforementioned disadvantages.

Aqueous copper-plating bath for electroless deposition of this metal, which bath contains a soluble cupric salt, a complexing agent for cupric ions, a constituent which determines the pH and a reducing agent, according to the invention is characterized in that the complexing agent for cupric ions is at least one organic compound which contains at least two groups selected from phosphonic acid and phosphinic acid.

As will be apparent from the following Examples, compounds of widely different structures are suitable to impart the desired properties to the respective bath.

An important class of compounds suitable for use as complexing agents for cupric ions within the scope of the invention comprises phosphonic acid derivatives or phosphinic acid derivatives of amino compounds of the following general structure



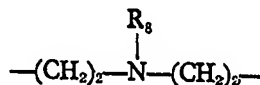
where

X is H or OH,

R₁ and R₂ each represent a hydrogen atom, an alkyl, hydroxyalkyl, aralkyl, methylphosphonic acid, methylphosphinic acid or alkylcarboxyl group,

R₃ to R₆ each represent a hydrogen atom or an alkyl group containing at most 4 carbon atoms, an aryl, aralkyl or a substituted aryl or aralkyl group, and

R₇ is $-(\text{CH}_2)_n-$, 1,2-cyclohexyl or

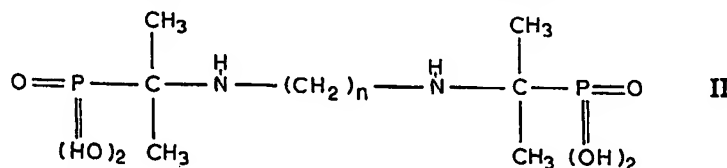


where

R₈ is a hydrogen atom, an alkyl, hydroxyalkyl, methylphosphonic acid, methylphosphinic acid or alkyl carboxyl group, and

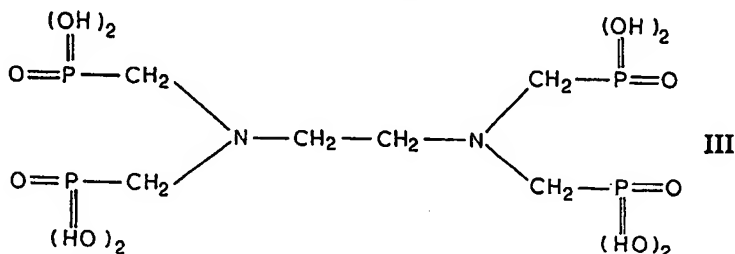
n is 2, 3 or 4.

A preferred embodiment of the copper-plating bath according to the invention which contains formaldehyde as a reducing agent and has a pH from 10 to 14 contains as a complexing agent for cupric ions a compound of the structure:



where n is 2, 3 or 4.

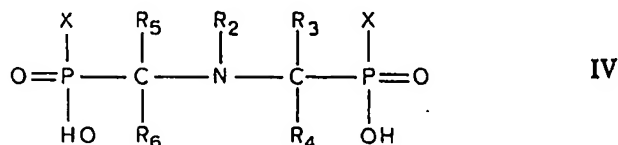
A highly suitable compound has the following structure:



With cupric ions this compound forms a complex of a strength such as to substantially prevent copper from being deposited from the complex by formaldehyde. Hence in this case a stronger reducing agent, preferably a dialkylaminoborane

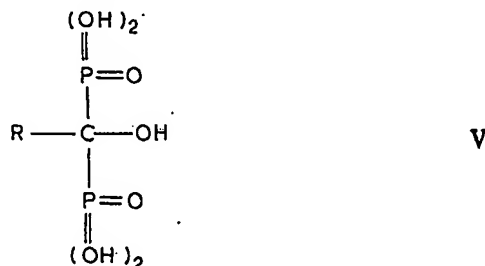
such as dimethylaminoborane, must be used. An advantage of a bath of this composition is that it operates in a substantially neutral or weakly alkaline medium (pH=6 to 11).

Another class of compounds suitable within the scope of the invention satisfies the following general formula:



where X and R₂ to R₆ have the same significance as hereinbefore.

Another suitable compound satisfies the general formula



where R may be alkyl, aryl or aralkyl. A further improvement of the structure of the deposited copper and a further increase in the rate of deposition are obtained by using as complexing agents for cupric ions mixtures of the aforedefined phosphonic acid derivatives or phosphinic acid derivatives with at least one of the compounds triethanolamine N-(CH₂-CH₂-OH)₃ or nitrilotripropanol N-(CH₂-CH₂-CH₂-OH)₃, which are known as additions to electroless copper-plating baths.

Best results are obtained by the further addition to the copper-plating bath of a polyalkylene oxidic compound containing at least 4 alkylene oxide groups as described in the aforementioned United Kingdom Patent Specification 1,330,332 and in co-pending application 45936/73, (Serial No. 1,400,120).

The preparation of phosphonic or phosphinic acid derivatives of the type used in the copper-plating bath according to the invention is known, for example from the Russian Journal of Physical Chemistry 43, 1338-1340 (1969) and the Journal of Inorganic Nuclear Chemistry 33, 3353-3365 (1971).

It should be noted that it is known to add compounds similar to those according to the invention to chemical nickel-plating baths (German Patent Applications Nos. 1,621,275 and 1,621,276 laid open to public inspection) and to electrolytic gold-plating baths (German Patent Application No. 1,909,144 laid open to public inspection). However, from this it is not obvious to add similar compounds to chemical copper-plating baths, because the complex constants are completely different and cannot be deduced from one another, which is shown by the fact that special species are required to achieve the desired effects. Moreover, copper-plating baths in general are used in an intensely alkaline medium with the addition of reducing agents different from those used in nickel-plating baths.

Some embodiments of the present invention will now be described with reference to the following Examples.

Example 1

Glass plates unilaterally roughened by means of carborundum were activated for electroless copper-plating by first moving for two minutes at room temperature in a solution of 50 g of stannous chloride and 10 ml of concentrated hydrochloric acid solution in 1 litre of deionized water, immersing for half a minute in flowing deionized water, moving for 1 minute in a solution of 0.25 g of PdCl₂ and 10 ml of a solution of concentrated HCl in 1 litre of deionized water, and finally immersing for half a minute in flowing deionized water. Subsequently the plates were treated for 45 seconds with an aqueous solution which had a temperature of 75°C and contained 0.10 mole of NaOH and 0.10 mole of formaldehyde per litre of water, and then rinsed for 5 seconds in deionized water at 75°C. Then the plates were electrolessly

copper-plated in an aqueous copper-plating solution heated to 75°C and containing per litre the following constituents:

- | | | |
|---|---|---|
| 5 | 0.06 mole of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.07 mole of ethylenediamine-NN'-bis(isopropyl)phosphonic acid 0.38 mole of NaOH 0.10 mole of formaldehyde. | 5 |
|---|---|---|

Before the addition of the formaldehyde the pH of the solution was 12.9 at room temperature.

- | | | |
|----|---|----|
| 10 | After 3 hours a copper layer about 20 μm thick had deposited on the plates. The ductility of the deposited copper layer was 2 bends. The solution had remained completely stable, and no copper had deposited on the wall and bottom of the beaker used. | 10 |
|----|---|----|

Example 2

- | | | |
|----|--|----|
| 15 | Glass plates similar to those described in Example 1 were activated in the same manner and pretreated with a solution of NaOH and formaldehyde at 60°C in the manner described. After rinsing the plates were copper-plated in an aqueous solution heated to 60°C and containing the following constituents per litre: | 15 |
|----|--|----|

- | | | |
|----|---|----|
| 20 | 0.03 mole of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.08 mole of ethylene diamino-NN'-bis(ethanol)-NN'-bismethylphosphonic acid 0.38 mole of NaOH 0.10 mole of formaldehyde 0.20% by weight of the polyoxyethylene compound Triton (Trade Mark) QS 44, i.e. a non-ionic phosphate ester containing about 8 ethylene oxide groups (molecular weight about 800) (Rohm and Haas). | 20 |
|----|---|----|

- | | | |
|----|---|----|
| 25 | Before the addition of the formaldehyde the solution had a pH of 12.95 at room temperature. After 7 hours a copper layer having a pleasant copper colour and a thickness of 21 μm had been obtained the ductility of which was 3.5 bends. The solution had remained completely stable. | 25 |
|----|---|----|

Example 3

- | | | |
|----|---|----|
| 30 | Glass plates activated and treated in a manner similar to that described in Example 2 were electrolessly copper-plated in an aqueous solution which was heated to 60°C and contained per litre: | 30 |
|----|---|----|

- | | | |
|----|--|----|
| 35 | 0.03 mole of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.067 mole of nitrilotrimethylphosphonic acid (Dequest (Trade Mark) 2000 from Monsanto) 0.51 mole of NaOH 0.10 mole of formaldehyde. | 35 |
|----|--|----|

- | | | |
|----|--|----|
| 40 | Before the addition of the formaldehyde the solution had a pH of 12.7 at room temperature. A layer 21 μm thick was built up in 20 hours. The ductility of the copper layer was 4 bends. The solution had remained completely stable. If at the same concentrations of the constituents and at the same pH nitrilotriacetic acid was used as a complexing agent instead of the nitrilotrimethylphosphonic acid, the copper-plating solution became unstable after a few minutes. | 40 |
|----|--|----|

Example 4

- | | | |
|----|--|----|
| 45 | An activated glass plate was electrolessly copper-plated in an aqueous solution at a temperature of 20°C which contained the following constituents per litre: | 45 |
|----|--|----|

- | | | |
|----|--|----|
| 50 | 0.06 mole of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.10 mole of hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid (Dequest 2010 from Monsanto) 0.60 mole of NaOH 0.10 mole of formaldehyde. | 50 |
|----|--|----|

- | | | |
|----|--|----|
| 55 | Before the addition of the formaldehyde the pH of the solution was 13.0. After 20 min. A satisfactorily conductive copper layer had been formed. 4 hours afterwards another activated glass plate was treated. A conductive copper layer was obtained in a period almost equal to that required for the first plate. | 55 |
|----|--|----|

Example 5

5 Glass plates were activated in the manner described in Example 1. The plates then were treated at 50°C with an aqueous solution containing 0.10 mole of NaOH and 0.10 mole of formaldehyde per litre and then rinsed in deionized water at 50°C for 5 seconds. The resulting glass plates were electrolessly copper-plated in an aqueous solution at 50°C which contained the following constituents per litre: 5

0.03 mole of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 0.07 mole of nitrilomonomethylcarboxylic acid dimethylphosphonic acid
 0.45 mole of NaOH
 10 0.10 mole of formaldehyde. 10

After 5 hours a copper layer from 11 to 12 μm thick was obtained which had a ductility of more than 3 bends.

Example 6

15 Glass plates activated in the manner described in Example 5 where pre-treated for 1.5 minutes in a solution at 50°C which contained the following constituents per litre: 15

0.03 mole of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 0.031 mole of ethylenediamino tetraacetic acid tetrasodium salt
 0.15 mole of NaOH
 20 0.10 mole of formaldehyde. 20

The very thin copper layer was then electrolessly copper-plated by means of an aqueous solution which was heated to 50°C and contained:

50 parts of a solution A,
 50 parts of a solution B and
 25 0.7 parts of a concentrated formaldehyde solution (37% by weight). 25

The solutions A and B contained the following constituents per litre:

Solution A:

0.06 mole of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 0.066 mole of ethylene diamino-NN'-bis(isopropyl)phosphonic acid
 30 0.26 mole of NaOH 30

Solution B:

0.03 mole of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 0.067 mole of triethanolamine
 0.20 mole of NaOH.

35 After 1.5 hours a layer about 20 μm thick was obtained. The ductility of the copper layer was about 2 bends. 35

Example 7

40 A glass plate as described in Example 1 was activated in the manner described and without a treatment with formaldehyde/NaOH, and directly electrolessly copper-plated in an aqueous solution at 75°C which per litre contained the following constituents: 40

0.08 mole of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 0.12 mole of ethylenediaminetetramethylphosphonic acid
 (Dequest 2041 from Monsanto)
 45 0.8 mole of NaOH 45
 0.005 mole of dimethylaminoborane.

Before the addition of the dimethylaminoborane, the solution had a pH of 8.4 at room temperature. After half an hour a satisfactorily conductive copper layer was obtained. 3 hours afterwards another glass plate was activated and electrolessly copper-plated, a satisfactorily conductive copper layer being obtained within half an hour. The solution remained completely stable during both operations. If ethylenediaminetetraacetic acid was substituted for the phosphonic acid compound as a com- 50

plexing agent for cupric ions, momentarily copper deposition took place throughout the solution.

Example 8

Glass plates as described in Example 1 were activated and treated in the same manner as described in Example 5. Electroless copper-plating was effected with an aqueous solution which was heated at 50°C and per litre contained the following constituents:

0.06 mole of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 0.10 mole of butylenediamino-NN'-bisisopropylphosphonic acid
 0.40 mole of NaOH
 0.10 mole of formaldehyde
 0.10 per cent by weight of the polyoxyethylene compound Triton QS 30 (Rohm and Haas), a non-ionic acid phosphate ester.

After 4.5 hours the thickness of the deposited copper layer was 18 μm and its ductility was about 2 bends.

Example 9

Glass plates which had been pretreated and activated in the manner described in the Example 1, were successively treated a second time with the same stannous chloride hydrochloric acid solution and the same palladium-chloride hydrochloric acid solution and after being rinsed in deionized water, were electrolessly copper-plated in an aqueous copper-plating solution which was heated to 60°C and contained the following constituents per litre:

15 g of copper sulphate $\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 180 g of an aqueous 29% solution of the potassium salt of ethylenediaminetetramethylphosphonic acid
 (Dequest 2044 from Monsanto)
 50 ml of a 25% solution of ammonia
 5 g of dimethylaminoborane.

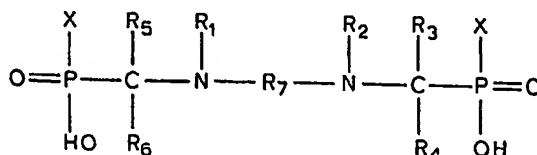
The pH of the solution was 10.25.

After 5 hours the copper-plating solution was still completely stable, and a copper layer about 30 μm thick had been deposited on the glass plates. If at the same concentrations of the said constituents and the same pH ethylenediaminetetraacetic acid was substituted as a complexing agent for the phosphonic acid, the solution became unstable and no satisfactorily thick copper layer could be built up.

WHAT WE CLAIM IS:—

1. Aqueous copper-plating bath from which copper can be deposited in the absence of an external source of electric current and which contains a soluble cupric salt, a complexing agent for cupric ions, a constituent which determines the pH and a reducing agent, characterized in that the complexing agent for cupric ions comprises at least one organic compound which contains at least two groups selected from phosphinic acid and phosphonic acid.

2. Aqueous copper-plating bath as claimed in Claim 1, characterized in that the complexing agent for cupric ions comprises at least one phosphinic acid derivative or phosphonic acid derivative of an amino compound of the following general structure:



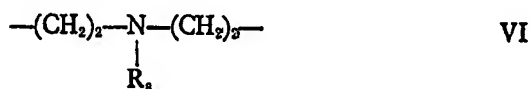
where:

X=H or OH,

R₁ and R₂ each represent a hydrogen atom, an alkyl, hydroxyalkyl, methylphosphonic acid, methylphosphinic acid or alkylcarboxyl group,

R₃ to R₆ each represent a hydrogen atom or an alkyl group containing at most 4 carbon atoms, an aryl, aralkyl or substituted aryl or aralkyl group, and

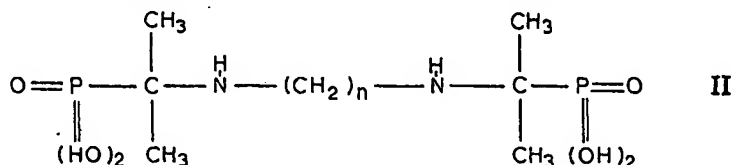
R₇ is $-(CH_2)_n-$, 1-2-cyclohexyl or



where

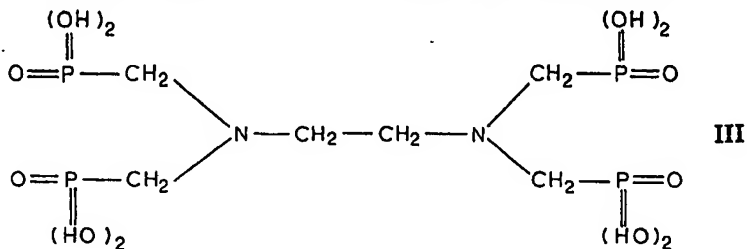
R₈ is a hydrogen atom or an alkyl, hydroxyalkyl, methylphosphonic acid, methylphosphinic acid or alkylcarboxyl group and
n is 2, 3 or 4.

3. Aqueous copper-plating bath as claimed in Claim 1 or Claim 2, which contains formaldehyde as a reducing agent and has a pH of 10 to 14, characterized in that the complexing agent for cupric ions is a compound of the following structure:

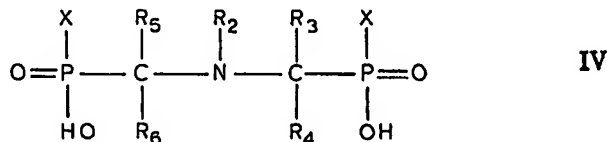


where n is 2, 3 or 4.

4. Aqueous copper plating bath as claimed in Claim 1 or Claim 2, which contains dialkylaminoborane as a reducing agent and has a pH of 6 to 11, characterized in that the complexing agent for cupric ions satisfies the following structure:

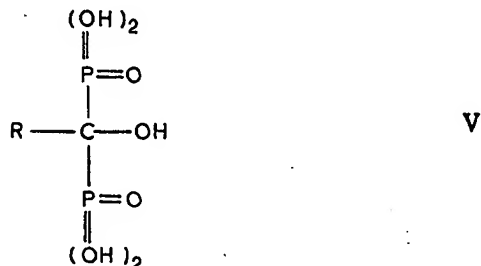


5. Aqueous copper plating bath as claimed in Claim 1, characterized in that the complexing agent for cupric ions satisfies the following general formula:



where X and R₅ to R₆ have the same significance as in Claim 2.

6. Aqueous copper-plating bath as claimed in Claim 1, characterized in that the complexing agent for cupric ions satisfies the formula



where R may be alkyl, aryl or aralkyl.

7. Aqueous copper-plating bath as claimed in any of Claims 1 to 6, characterized in that it furthermore contains one of the compounds triethanolamine or nitrilotripropanol.

8. Aqueous copper plating bath as claimed in any of Claims 1 to 7, characterized in that it furthermore contains a polyalkyleneoxidic compound containing at least 4 alkylene oxide groups.

5 9. Aqueous copper-plating bath from which copper can be deposited in the absence of an external source of electric current, containing a complexing agent for cupric ions comprising at least one organic compound which contains at least two groups selected from phosphinic acid and phosphonic acid, substantially as herein described with reference to any of Examples 1 to 9. 5

10 10. Products obtained by the use of an aqueous copper-plating bath as claimed in any preceding Claim. 10

11. A method of electroless deposition of copper which comprises the use of a bath as claimed in any of Claims 1 to 9.

C. A. CLARK,
Chartered Patent Agent,
Century House,
Shaftesbury Avenue,
London, W.C.2.
Agent for the Applicants.

Printed for Her Majesty's Stationery Office, by the Courier Press, Leamington Spa, 1976.
Published by The Patent Office, 25 Southampton Buildings, London, WC2A 1AY, from
which copies may be obtained.